Die optischen Eigenschaften des Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylesters.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

vorgelegt von

Wanda Harz

aus Dessau.

Halle a. d. Saale 1917.

Druck der Hofbuchdruckerei von C. Dünnhaupt, G. m. b. H., Dessau.

Referent: Professor Dr. K. E. F. Schmidt.

Tag der mündlichen Prüfung:
13. Dezember 1916.

Dem Andenken meines Vaters

und meinem väterlichen Freunde
Herrn Geh. Reg.-Rat
Oberbürgermeister Dr. Ebeling.

Inhaltsübersicht.

I. Einleitung.
II. Das Versuchsmaterial.
III. Die Methode.
IV. Beschreibung und Eichung der Apparate.
    a) Der Heizapparat.
    b) Die Prismen.
    c) Die Lichtquellen.
V. Gang der Versuche.
VI. Die Ergebnisse.
VII. Beziehung des Brechungskoeffizienten zur Dichte und zur Dielektrizitätskonstanten.
VIII. Zusammenfassung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546024_0071

I. Einleitung.

Nach dem Auffinden der flüssigen Kristalle durch O. Lehmann (1877) und der ersten Beobachtung der Doppelbrechung in kristallinisch flüssigen Substanzen durch F. Reinitzer (1888) entstand der Wunsch, die optischen Konstanten der flüssigen Kristalle quantitativ genauer festzulegen. Die ersten Untersuchungen in dieser Richtung wurden von O. Lehmann[1]) 1900 und weiterhin von E. Sommerfeldt[2]) 1908 unternommen, doch sind die Werte, die sie erhielten, noch ziemlich roh, einmal wegen der Eigenschaften der benutzten kristallinisch flüssigen Substanzen und zweitens wegen der angewandten optischen Methoden. Die Herstellung neuer, vielfach wasserklarer kristallinisch flüssiger Substanzen durch R. Schenck[3]) und D. Vorländer[4]) gab den Anlaß zu neuen Messungen, die zuerst im Physikalischen Institut Halle ausgeführt wurden.

E. Dorn und W. Lohmann[5]) gelang 1909 die erste scharfe quantitative Bestimmung der optischen Konstanten von zwei Vorländerschen Substanzen mit einer neuen Methode unter Anwendung der Abbeschen Doppelprismen. Es wurde für den Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylester und den Äthoxybenzalamino-α-Äthylzimtsäureäthylester der Brechungskoeffizient für die isotrope Phase und für den ordentlichen Strahl der beiden kristallinisch flüssigen Phasen bestimmt. Der außerordentliche Hauptbrechungskoeffizient ließ sich damals erst weniger genau aus den Durchmessern Newtonscher Ringe im konvergenten polarisierten Licht feststellen.

Im Jahre 1910 fand Herr Prof. Dr. Dorn[6]) zum ersten Male auch den außerordentlichen Strahl mittels der Prismenmethode durch eine andere Anordnung der Prismen. Jedoch zeigten sich hierbei insofern Schwierigkeiten, als der außerordent-

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. (2) pag. 661, 1900.
[2]) E. Sommerfeldt, Phys. Zeitschr. 9, pag. 234, 1908.
[3]) R. Schenck, Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle, Leipzig 1905.
[4]) D. Vorländer, Bericht d. Deutschen chem. Gesellschaft 41, 352, 1908.
[5]) E. Dorn und W. Lohmann, Ann. d. Phys. (4) 29, pag. 533, 1909.
[6]) E. Dorn, Phys. Zeitschr. 11, pag. 777, 1910.

liche Brechungskoeffizient des Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylesters sich nur für die 1. kristallinisch flüssige Phase bei Li-, Na- und dem grünen Hg Licht bestimmen ließ, während er für das blaue Hg Licht zu hoch war. Außerdem gestattete wahrscheinlich die Lichtstärke keine Beobachtungen in der 2. kristallinisch flüssigen Phase.

Für andere Substanzen wurden Messungen nach der gleichen Methode ausgeführt von E. Lehmann[7]), Chr. Baestlein[8]), W. Kreide[9]), F. Stumpf[10]) und L. Oberländer[11]). Hier handelt es sich indessen immer um Substanzen, deren höchster Brechungskoeffizient demjenigen der verwendeten Prismen nicht zu nahe kommt, so daß seine Bestimmung mit der ursprünglichen Anordnung der Prismen möglich ist.

Auf Anregung und mit gütiger Unterstützung des Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Dorn habe ich in der vorliegenden Arbeit die Untersuchungen mit derselben Substanz, die zu den ersten genauen Messungen von E. Dorn und W. Lohmann und zur erstmaligen Auffindung des außerordentlichen Brechungskoeffizienten mittels der Prismenmethode gedient hatte, noch einmal aufgenommen, um neben dem ordentlichen auch den außerordentlichen Brechungskoeffizienten sämtlicher Farben in allen Phasen mit der Prismenmethode zu bestimmen.

II. Das Versuchsmaterial.

Die Substanz wurde nach der von Herrn Prof. Dr. Vorländer angegebenen Methode im Chemischen Institut der Universität Halle von Herrn Prof. Dr. Schulze liebenswürdiger Weise hergestellt, wofür ich auch hier meinen besten Dank aussprechen möchte.

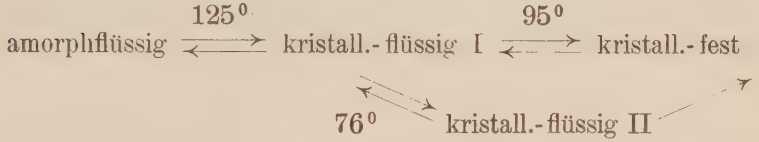
Der Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylester hat die chemische Strukturformel

$$C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CH = N - C_6H_4CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COOC_2H_5$$

[7]) E. Lehmann, Diss. Halle 1910.
[8]) Chr. Baestlein, Diss. Halle 1912.
[9]) W. Kreide, Phys. Zeitschr. 14, pag. 979, 1913.
[10]) F. Stumpf, Diss. Göttingen 1911.
[11]) L. Oberländer, Diss. Halle 1914.

Er zeigte im wesentlichen dieselben Eigenschaften, wie sie Herr Prof. Dr. Vorländer angibt[1]):

1 enantiotrope[2]) kristallinisch-flüssige und
1 monotrope[2]) kr.-fl. Phase, beide pseudoisotrop[3]),
2 feste Phasen. Andeutung einer 3. kr.-fl. Form.
Übergangspunkte 124°, 94° und 76°.
Schematisch charakterisiert:[4])



Bei wiederholtem Durchlaufen sämtlicher Phasen ließ sich, wie schon früher bei derselben Substanz, ein deutliches Sinken aller Umwandlungspunkte feststellen, was auf chemische Zersetzung der Substanz durch die Erwärmung hinweist[5]).

III. Die Methode.

Bei der Prismenmethode[1]) befindet sich die dünne Substanzschicht zwischen den Flächen zweier Prismen. Zur Herstellung eines solchen Präparates bringt man das Prisma, auf dem sich ein wenig der pulverförmigen Substanz befindet, in die Vertiefung eines Kupferbleches von der Form

und erwärmt dieses mit einer Spiritusflamme bis zum Schmelzen

[1]) D. Vorländer, Ber. d. D. chem. Ges. 31, pag. 2039.

[2]) O. Lehmann nennt Substanzen enantiotrop, die beim Abkühlen der isotropen Schmelze dieselben Phasen in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen wie beim Erhitzen, monotrop dagegen solche, bei denen die Umwandlungen nur bei Temperaturänderungen in einer bestimmten Richtung erfolgen.

[3]) Das heißt eine dünne Schicht zwischen Glasplatten erscheint im parallelen Licht bei gekreuzten Nicols dunkel, erst im konvergenten Licht treten Ringe auf.

[4]) Nach Vorländer a. a. O. pag. 2046.

[5]) R. Schenck a. a. O. pag. 60.
E. Dorn und W. Lohmann a. a. O. pag. 546.

[1]) Vergl. E. Dorn und W. Lohmann a. a. O. pag. 535.

der Substanz. Dann legt man das andere mit vorgewärmte Prisma auf das erste und verschiebt leicht, bis die Substanz die Fläche gleichmäßig bedeckt. Beim Erkalten hält die Substanzschicht die beiden Prismen zusammen.

Ist nun der Brechungskoeffizient des Glases größer als der der Substanz, so findet für einen Lichtstrahl von einem bestimmten Einfallswinkel an Totalreflexion an der Substanzschicht statt. Aus der Beobachtung der Grenze der Totalreflexion läßt sich der Brechungskoeffizient der Schicht wie folgt berechnen.

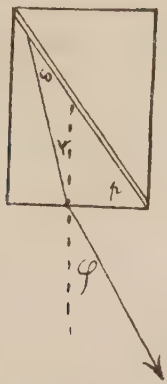


Fig. I a.

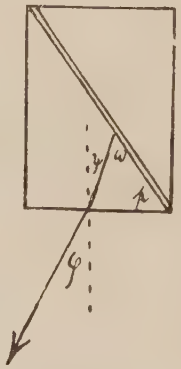


Fig. I b.

Ist in Fig. Ia φ der Winkel zwischen der Grenze der Totalreflexion und der Prismennormale, ist ferner

p der Prismenwinkel
N der Brechungskoeffizient des Glases
n der Brechungskoeffizient der Substanz

so ist:

$$\sin \psi = \frac{\sin \varphi}{N}$$

$$\bar{\omega} = \frac{\pi}{2} - \psi - p$$

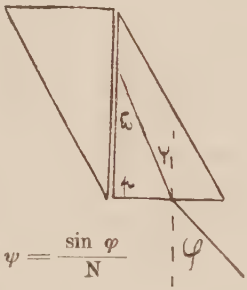
$$n = N \cos \bar{\omega}$$

Liegt der Winkel φ nicht nach der Seite wie in Fig. Ia, sondern entsprechend Fig. Ib, so ist $\bar{\omega} = \frac{\pi}{2} + \psi - p$ zu setzen.

Da Prismen mit den Winkeln 90°, 60° und 30° angewendet wurden, ist bei obiger Anordnung p der einem Winkel von 60° entsprechende Prismenwinkel. Die Substanz befindet sich zwischen den Hypotenusenflächen der beiden Prismen. Diese Art der

Prismenzusammensetzung genügte zu der Beobachtung des ordentlichen Strahles, reichte aber zu der des außerordentlichen nicht aus. Herr Prof. Dr. E. Dorn ordnete 1910 die Prismen anders an und fand dadurch das erste Mal den außerordentlichen Strahl. Bringt man nämlich die Substanz zwischen die großen Kathetenflächen der beiden Prismen, so ist einem Strahl mit noch höherem Brechungskoeffizienten als bei der ersten Anordnung der Austritt gestattet. Es gelten dann dieselben Beziehungen:

Fig. 2.



$$\sin \psi = \frac{\sin \varphi}{N}$$

$$\omega = \frac{\pi}{2} + \psi - p$$

$$n = N \cos \bar{\omega}$$

jedoch ist hier p der einem Rechten nahe gleiche Prismenwinkel.

Vorhin wurde $\bar{\omega} = 0$ für $\psi = 30^0$, d. h. für schräge Incidenz, die die Gestalt des Öfchens, wie Fig. a zeigt, nicht mehr zuließ. Hier wird $\bar{\omega} = 0$ für $\psi = 0$, d. h. für senkrechte Incidenz, an deren Erreichung die Gestalt des Ofens nicht hindert. (Fig. b.)

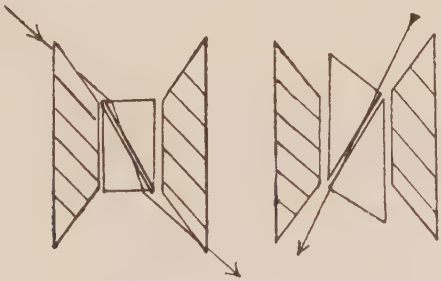


Fig. a. Fig. b.

IV. Beschreibung und Eichung der Apparate.

a) Der Heizapparat.

Um der zwischen den Prismen befindlichen Substanzschicht die jeweilig gewünschte Temperatur zu erteilen, wurde das Doppelprisma in eine besondere Heizvorrichtung gebracht. In der Abhandlung von E. Dorn und W. Lohmann[1]) findet sich eine genaue Beschreibung des auch hier verwendeten Heizapparates, des sogenannten „Kupferapparates von Dorn“[2]). Es genügt daher eine kurze Schilderung. Auf eine Neusilberplatte ist getrennt durch eine wärmeisolierende Asbestschicht das eigentliche Kupferöfchen aufgeschraubt. Es besteht aus einer Grundplatte, zwei nach vorn und nach hinten sich verjüngenden Seitenplatten, zwischen die das Doppelprisma geschoben wird, und einer Deckplatte. Eine Durchbohrung der Deckplatte und der einen Seitenplatte dient zur Aufnahme eines Thermometers. Ferner tragen sowohl die Deckplatte wie die beiden Seitenplatten seitlich je einen Kupferstab, über den ein passendes, mit Nickeldraht und darauf mit Asbest bewickeltes Glasröhrchen geschoben ist. Schickt man durch die Bewickelung dieser Röhren den elektrischen Strom, so

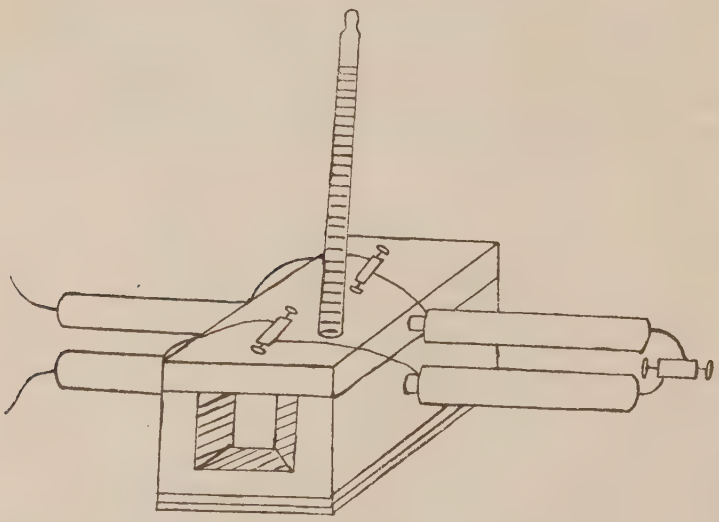


Fig. 3.

[1]) a. a. O. pag. 537.

[2]) Siehe Fig. 3 und Fig. 4.

wird der gesamte Kupferapparat geheizt. Durch passende Wahl der Regulierwiderstände kann man die Temperatur langsam steigend oder fallend nahezu konstant machen. Um einen unregelmäßigen Wärmeaustausch der Prismen mit der Umgebung zu verhüten, wurden vor die vordere und hintere Öffnung des Öfchens mikroskopische Deckgläschen gesetzt.

Trotz der guten Wärmeleitung des Kupfers war es doch nicht wahrscheinlich, daß die Angaben des Thermometers mit den wirklichen Temperaturen im Innern des Doppelprismas identisch waren. Außerdem mußten die Thermometerangaben selbst wegen des herausragenden Quecksilberfadens eine Korrektur erfahren. Zur Ermittelung der gesamten Korrekturen wurde das Doppelprisma in dem Kupferapparat durch ein gleichgroßes Glasparallelepipedon ersetzt, das mit einer bis zur Mitte gehenden Bohrung versehen war. In diese wurde fest mit Asbest die Lötstelle Eisen-Konstantan eines Thermoelementes gebracht, dessen beide anderen Lötstellen Eisen-Kupfer sich in eisgekühlten Petroleumbädern befanden. Die beiden Enden der Leitung führten zu einem Siemensschen Millivoltmeter, welches die der Temperatur im Innern des Prismas entsprechenden Millivolt angab. Da das Millivoltmeter in Verbindung mit dem Thermoelement vorher nach einem von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt geeichten Thermometer graduiert war, bekam man durch diese Anordnung die Vergleichswerte für die wahre Temperatur im Innern des Prismas unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Korrektur wegen des herausragenden Fadens.

In der Tabelle 1 sind die Gesamtkorrektionen für langsam fallende Temperaturen von 150° bis 40°, die ausschließlich zu den Versuchen benutzt wurden, angegeben.

Tabelle 1.

Temperatur	Korrektion	Temperatur	Korrektion
150°	+ 2,8	90°	+ 0,9
140°	+ 2,3	80°	+ 0,7
130°	+ 2,1	70°	+ 0,5
120°	+ 1,8	60°	+ 0,2
110°	+ 1,4	50°	+ 0,0
100°	+ 1,1	40°	+ 0,1

Der ganze Kupferapparat wurde mit Messingleisten auf dem Tischchen eines Spektrometers befestigt, dessen Kollimator entfernt war.

b) Die Prismen.

Die Prismenwinkel und die Brechungskoeffizienten der Prismen für die verschiedenen Farben bei Zimmertemperatur wurden mittels eines Spektrometers bestimmt, das Ablesungen auf 10″ gestattete. Die Brechungskoeffizienten für höhere Temperaturen wurden für die benutzten Glassorten O. 165 und S. 163 einer Arbeit von O. Reed[1]) entnommen. Da sich hier nur die Werte für die Wellenlängen Li $\lambda = 670{,}8\ \mu\mu$, ha $\lambda = 589{,}3\ \mu\mu$, Hg $\lambda = 546{,}1\ \mu\mu$ und Hg $\lambda = 435{,}7\ \mu\mu$ finden, wurden die Werte für Cd (4) $\lambda = 508{,}6\ \mu\mu$ und Cd (6) $\lambda = 467{,}8\ \mu\mu$ durch Kurveninterpolation festgestellt.

Die Konstanten für die zu den Beobachtungen des ordentlichen Strahles benutzten Prismen der Glassorte O. 165 gibt Tabelle 2 an.

Tabelle 2.

$p_1 = 60^0\ 01'\ 40''$ $\qquad$ $p_2 = 60^0\ 01'\ 05''$

Temp.	Li $\lambda = 670{,}8\ \mu\mu$	Na $\lambda = 589{,}3\ \mu\mu$	Hg $\lambda = 546{,}1\ \mu\mu$	Cd $(_4)\lambda = 508{,}6\mu\mu$	Cd $(_6)\lambda = 467{,}8\mu\mu$
20°	1,7461	1,7551	1,7618	1,7684	1,7800
40°	62	52	20	86	02
60°	64	54	21	88	04
80°	65	56	23	90	06
100°	67	58	25	92	09
120°	68	59	27	94	12
140°	70	61	29	97	15

Zur Beobachtung des außerordentlichen Strahles und der isotropen Phase wurden Prismen mit dem höchsten herstellbaren Brechungskoeffizienten der Glassorte S. 163 verwendet. Ihre Konstanten enthält Tabelle 3.

Tabelle 3.

$p_1 = 59^0\ 56'\ 27''$; $p_1' = 90^0\ 00'\ 10''$; $p_2 = 60^0\ 02'\ 33''$; $p_2' = 90^0\ 00'\ 21''$

Temp.	Li $\lambda = 670{,}8\ \mu\mu$	Na $\lambda = 589{,}3\ \mu\mu$	Hg $\lambda = 546{,}1\ \mu\mu$	Cd $(_4)\lambda = 508{,}6\mu\mu$	Cd $(_6)\lambda = 467{,}8\mu\mu$
20°	1,8927	1,9069	1,9167	1,9284	1,9455
40°	28	72	70	87	59
60°	31	74	73	90	63
80°	34	77	77	93	67
100°	37	80	80	97	71
120°	39	83	83	301	75
140°	42	86	86	305	79

[1]) O. Reed, Wied. Ann. 65, pag. 707, 1898.

Die Anordnung der Prismen war zu den Beobachtungen des ordentlichen Strahles und der isotropen Phase die gewöhnliche, das heißt die beiden Hypotenusenflächen lagen aneinander. Der außerordentliche Strahl wurde mit der neuen Anordnung — die beiden großen Katheten aneinander — beobachtet. Da hierbei das Gesamtparallelepipedon der Prismen schmaler wird, mußten die entstehenden Abstände von den Seitenflächen des Kupferapparates durch Kupferblechstreifen ausgefüllt werden, um wärmeisolierende Luftschichten zu vermeiden.

Zur Beseitigung störender Reflexe wurde, wie Fig. 4 zeigt, vor die hintere Öffnung des Öfchens eine Blende gesetzt.

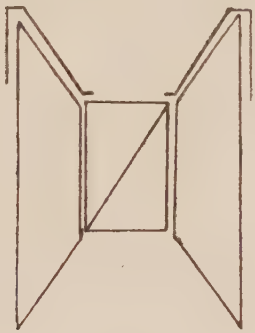


Fig. 4.

Außerdem wurden die nicht benutzten Prismenflächen mit chinesischer Tusche geschwärzt.

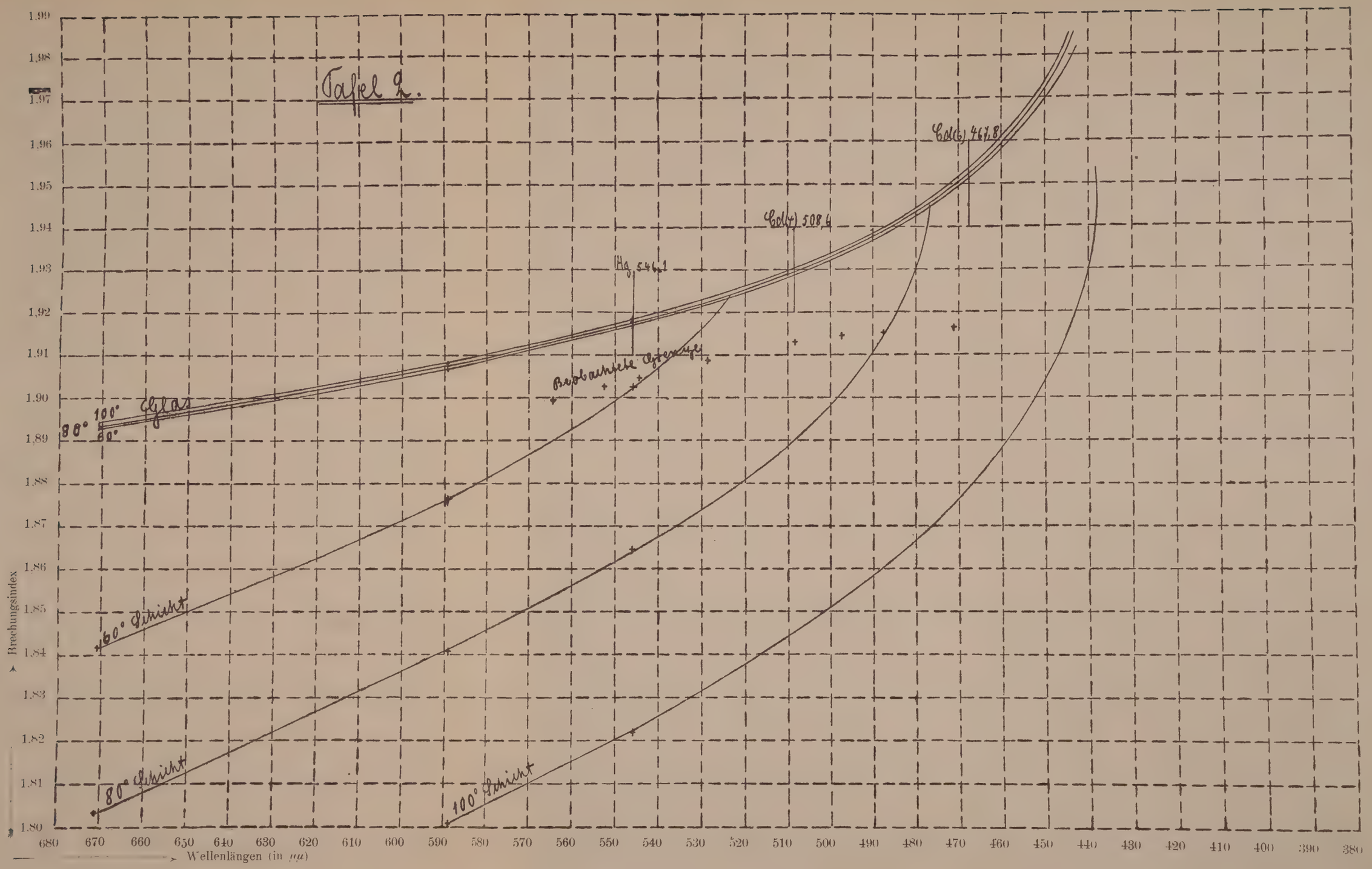
c) Die Lichtquellen.

Bei allen früheren Untersuchungen waren als Lichtquellen die Li- und Na-Flamme und das grüne und blaue Licht der Quecksilberbogenlampe von Heraeus benutzt worden. Der Fortschritt in den Bestimmungen des außerordentlichen Brechungskoeffizienten des Äthoxybenzalamino-*α*-Methylzimtsäureäthylesters wurde hauptsächlich durch Anwendung eines Monochromators ermöglicht, der einmal die Herstellung eines helleren Blaus mit größerer Wellenlänge als der des Hg Blaus gestattete und gleichzeitig größere Lichtstärke zur Beobachtung sämtlicher Farben in der II. kristallinisch-flüssigen Phase lieferte. F. Stumpf[1]) hat das erste Mal einen Monochromator zu optischen Beobachtungen

[1]) F. Stumpf, Phys. Zeitschr. 11, pag. 783, 1910. Diss. Göttingen 1911.

an flüssigen Kristallen verwendet. Mir stand ein Monochromator nach Voigt von der Firma Fuess, Berlin-Steglitz, zur Verfügung, dessen Prisma durch eine Schraube mit Trommelablesung meßbar gedreht werden konnte. Um den von einer Zeißbogenlampe[2]) gelieferten Lichtstrahl nach Möglichkeit scharf und homogen einzugrenzen, wurde der schmal gestellte Eintrittsspalt des Monochromators in den Brennpunkt einer das Bogenlicht sammelnden Konvexlinse gebracht und der Austrittsspalt ebenfalls möglichst eng gemacht. Die Eichung des Monochromators geschah in der Weise, daß das Licht der Zeißlampe zunächst durch den Monochromator und darauf durch einen auf Wellenlängen geeichten Spektralapparat geschickt wurde. Die hierdurch gewonnene Beziehung zwischen Trommelteilen des Monochromators und Skalenteilen des Spektralapparates ergab durch Extrapolation aus der Eichungskurve des Spektralapparates auf Wellenlängen die Beziehung zwischen Trommelteilen des Monochromators und Wellenlängen in $\mu\mu$. Entsprechend den früheren Bestimmungen der optischen Konstanten flüssiger Kristalle wurden wieder die Strahlen mit den Wellenlängen Li $\lambda = 670{,}8\,\mu\mu$, Na $\lambda = 589{,}3\,\mu\mu$, Hg $\lambda = 546{,}1\,\mu\mu$ zu den vorliegenden Beobachtungen gewählt. Aus oben bereits erwähnten Gründen mußte an Stelle des Blau Hg $\lambda = 435{,}7\,\mu\mu$ ein Blau mit höherer Wellenlänge, also geringerer Brechbarkeit verwendet werden. Da es jedoch wünschenswert war, ein möglichst tiefes Blau zu beobachten, wurde folgender Versuch gemacht, um festzustellen, welches Blau mit möglichst kleiner Wellenlänge für die Beobachtung des außerordentlichen Strahles der verwendeten Substanz am günstigsten zu wählen sei. Bei der Prismenanordnung für den außerordentlichen Strahl wurde für die verschiedenen Phasen und Temperaturen durch Verstellung der Monochromatorschraube sukzessive das jeweilig gerade noch zu beobachtende tiefste Blau aufgesucht. Das Ergebnis dieses Versuchs veranschaulicht Tafel 1. Als Abscissen sind die den Trommeleinstellungen entsprechenden Wellenlängen, als Ordinaten die Temperaturen eingetragen. Man ersieht aus der eingetragenen Beobachtungsgrenze, daß in der II. kristallinisch-flüssigen Phase schon für das Hg Grün die Beobachtungen des außerordentlichen Strahles nur bis etwa 55° abwärts, für $\lambda = 435{,}7$ überhaupt keine möglich sind. Das letzte durch die ganze I. kristallinisch-flüssige Phase

[2]) Siehe Skizze der Versuchsanordnung.


Tafel 2.
Cd(6) 467,8
Cd(4) 508,6
Hg 546,1
Beobachtete Extinctionen
80° 100° Glas
60°
60° Extinct
80° Extinct
100° Extinct
Brechungsindex
Wellenlängen (in μμ)
1.99
1.98
1.97
1.96
1.95
1.94
1.93
1.92
1.91
1.90
1.89
1.88
1.87
1.86
1.85
1.84
1.83
1.82
1.81
1.80
680 670 660 650 640 630 620 610 600 590 580 570 560 550 540 530 520 510 500 490 480 470 460 450 440 430 420 410 400 390 380

gerade noch erreichbare Blau entspricht der Linie Cd(4) $\lambda = 508{,}6\ \mu\mu$, deshalb wurde diese Lichtart zu den vorliegenden Beobachtungen gewählt. Um noch einige Werte für ein tieferes Blau zu bekommen, wurde außer diesem auch das Blau Cd (6) $\lambda = 467{,}8\ \mu\mu$ beobachtet, dessen Grenze ungefähr in der Mitte der I. kristallinisch-flüssigen Phase bei 95° liegt. — Ein anderes Verfahren, die Beobachtungsgrenze festzustellen, bestand darin, daß man in ein Koordinatensystem, dessen Abscissen Wellenlängen und dessen Ordinaten Brechungskoeffizienten darstellten, die Kurven für bestimmte Temperaturen des Glases und der Substanzschicht eintrug. Wo sich die Kurven gleicher Temperatur von Glas und Schicht schneiden, liegt die theoretische Beobachtungsgrenze für diese Temperatur. Zur praktischen Beobachtung aber muß der Brechungskoeffizient des Glases stets größer sein als der der Substanz. Die durch obigen Versuch empirisch ermittelte Beobachtungsgrenze liegt demnach nicht im Schnitt der Kurven gleicher Temperatur von Glas und Schicht, sondern unterhalb. Tafel 2 veranschaulicht diese Verhältnisse. Aus ihr wird ebenfalls ersichtlich, daß die Beobachtungsgrenze für die Linie Cd (4) $\lambda = 508{,}6\ \mu\mu$ bei einer Temperatur zwischen 60° und 80° liegen muß und daß sich Hg grün $\lambda = 546{,}1\ \mu\mu$ noch bis zu einer Temperatur wenig unter 60° beobachten lassen muß. Von den beiden Methoden zur Bestimmung der Beobachtungsgrenze ist die erstere besser zu verwenden, da bei der zweiten nicht in Rechnung gesetzt werden kann, um wieviel die praktische Beobachtungsgrenze von der theoretischen abweicht.

Das den Austrittsspalt des Monochromators verlassende Licht wurde durch eine Linse[1]) parallel gemacht. Diese Anordnung genügte jedoch noch nicht, um die optische Grenze der Totalreflexion an der Substanzschicht erkennbar zu machen, da das schmale, senkrecht stehende Spaltbild keine genügend große Fläche bot, um die ebenfalls senkrecht in das Gesichtsfeld kommende optische Grenze unterscheidbar zu machen. Nachdem sich die Anwendung von Mattscheiben und Zylinderlinsen erfolglos erwiesen hatte, wurde diesem Hindernis durch einen von Herrn Geheimrat Dorn angegebenen Kunstgriff abgeholfen. Es wurde ein großes Dove-Prisma so in den Lichtweg gebracht, daß es durch Spiegelung das anfangs vertikale Spaltbild horizontal richtete. Jetzt gestattete der horizontal gelagerte Lichtstreifen eine scharfe Beobachtung der ver-

[1]) Vergl. Skizze der Versuchsanordnung.

tikalen optischen Grenze. Allerdings trat diese Grenze nun je nach der Farbe des verwendeten Lichtes von blau bis rot mehr oder weniger gegen die Vertikale geneigt auf. Die Neigung der Grenze erklärt sich aus der Ablenkung der nur nahezu homogenen Lichtstrahlen nach Maßgabe ihrer Brechbarkeit. Da immerhin Licht eines engen Wellenlängenbereiches durch den Austrittsspalt des Monochromators hindurchgeht, sind die verschiedenen Richtungen der Dispersion in den verschiedenen Prismen, die das Licht durchläuft, zu beachten. Das Monochromatorprisma bewirkt eine Dispersion in horizontaler Richtung entsprechend Fig. a. Diese Richtung wird durch die Spiegelung im Dove-Prisma gleichzeitig mit der Umdrehung der Spaltrichtung umgedreht. Beim Eintritt in das Substanzprisma ist also die Dispersion vertikal gerichtet, wie Fig. b angibt. Die Substanzschicht selbst würde an und für sich eine horizontale Dispersion bewirken (Fig. a). Es erklärt sich also die hinter dem Substanzprisma auftretende schräge Grenze aus der Zusammensetzung der ankommenden vertikalen Dispersionsrichtung mit der horizontalen der Schicht (Fig. c).

Fig. a.

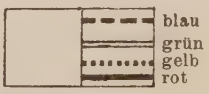


Fig. b.

Fig. c.

Nunmehr galt es festzustellen, welche Einstellung des Fadenkreuzes im Spektrometerfernrohr auf dieser geneigten Grenze die richtige sei. Zu diesem Zweck wurde durch einen seitlich angebrachten Spiegel direktes Licht der Li- oder Na-Flamme, bezugsweise das grüne Licht der Quecksilberlampe in den Kupferapparat hineinreflektiert. Gleichzeitig wurde mit Hilfe des Monochromators die oben geschilderte schräge Grenze für die entsprechende Farbe hergestellt. Nachdem man das Fadenkreuz auf die genau vertikale Grenze des durch den Spiegel reflektierten Lichtes eingestellt hatte, beobachtete man nach schnellem Wegziehen des Spiegels die Einstellung des Fadenkreuzes auf der schrägen Grenze des Monochromatorlichtes. Wiederholte derartige Versuche mit den verschiedenen Farben ergaben übereinstimmend, daß der Einstellung auf die vertikale Grenze des reflek-

tierten Lichtes eine Einstellung auf die Mitte der schrägen Grenze entsprach. Dies Ergebnis wurde durch Versuche in umgekehrter Reihenfolge, bei denen zuerst auf die Mitte der schrägen Grenze eingestellt und nach Vorschieben des reflektierenden Spiegels die Einstellung auf der vertikalen Grenze beobachtet wurde, bestätigt.

Zu bemerken ist noch, daß die Beobachtung des außerordentlichen Strahles keine Polarisation des Lichtes erforderte, obgleich der ordentliche Strahl sich wie früher[1]) nur beobachten ließ, wenn das einfallende Licht durch ein Nicol nach der Einfallsebene polarisiert war. Ferner war, wie schon früher bei dieser Substanz, bei jeder erstmaligen Erwärmung eines Präparates in der isotropen Phase ein leises Verschieben der Prismen mit Hilfe einer Elfenbeinpinzette nötig, um die optische Grenze scharf zu bekommen, was nach Vorländer seinen Grund in der Senkrechtrichtung der Substanzmoleküle zu den Prismenflächen hat.

V. Gang der Versuche.

Da der Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylester nur bei fallender Temperatur beide kristallinisch-flüssigen Phasen durchläuft, so wurden sämtliche Versuche ausschließlich bei Abkühlung vorgenommen. Es war einerseits eine möglichst schnelle Beobachtung wünschenswert, da sich die Substanz mit der Dauer der Erwärmung chemisch zersetzt. Andererseits aber war auch eine gleichzeitige Beobachtung sämtlicher Farben bei den verschiedenen möglichst konstanten Temperaturen an ein und demselben Präparat bei ein und derselben Erwärmung erforderlich, was wegen seiner Mannigfaltigkeit längere Zeit beansprucht. Die oben begründete Bedingung der Verwendung verschiedenartiger Prismen bei verschiedenartiger Anordnung machte eine Trennung der Beobachtungsreihen für den außerordentlichen, den ordentlichen Strahl und die isotrope Phase nötig. Zur Ausführung einer Beobachtungsreihe dauerte eine Erwärmung insgesamt $2^1/_2$ bis 3 Stunden. Um festzustellen, wie sich der Brechungskoeffizient der Substanz durch wiederholte Erwärmung ändert, wurden für jedes Präparat 3 Erwärmungen hintereinander vorgenommen.

[1]) Vergl. E. Dorn, Ann. d. Phys. 29, pag. 540, 1909.

Der eigentliche Gang der Versuche war folgender. Nachdem der Apparat aufgeheizt war bis zur isotropen Schmelze der Substanz, ließ man die Temperatur sehr langsam fallen. Für Temperaturintervalle von 5° wurden Beobachtungen mit sämtlichen in Betracht kommenden 5 Farben gemacht in der Reihenfolge blau, grün, gelb, rot. Da vor und nach jeder Versuchsreihe das Spektrometerfernrohr mit Hilfe des Gaußschen Okulars auf die Prismennormale eingestellt und während der Versuchsreihe durch Drehen des Spektrometertischchens die Grenze der Totalreflexion aufgesucht wurde, so ergab die Differenz der beiden Einstellungen den gewünschten Winkel φ. Bei jeder Einstellung auf die Totalreflexionsgrenze wurde die dazugehörige Temperatur am Thermometer abgelesen. Zur genauen Ablesung des Thermometers diente eine in einem Stativ vorgesetzte Lupe. Versuche, die von zwei Beobachtern angestellt wurden, deren einer die Totalreflexionsgrenze einstellte, während der andere gleichzeitig die dazugehörige Temperatur ablas, hatten dasselbe Ergebnis wie solche, bei denen nur ein Beobachter unmittelbar nach Einstellung der Totalreflexionsgrenze die Temperatur ablas, dies erklärt sich aus der fast erreichten Konstanz der Temperatur. Ich konnte also sämtliche Ablesungen einer Beobachtungsreihe allein ausführen.

VI. Die Ergebnisse.

Häufig zeigen neu hergestellte kristallinisch-flüssige Substanzen ein abweichendes Verhalten von älteren, deshalb war eine nochmalige Bestimmung des ordentlichen Brechungskoeffizienten wünschenswert. Die in den Tabellen 4, 5 und 6 angegebenen Ergebnisse für die Brechungskoeffizienten in der isotropen Phase und des ordentlichen Strahls in den beiden kristallinisch-flüssigen Phasen stimmen jedoch gut mit den von E. Dorn und W. Lohmann für dieselbe Substanz gefundenen überein. Es wurde dieselbe charakteristische Änderung des Brechungskoeffizienten mit der Temperatur festgestellt, und entsprechend der damals beobachteten Zunahme des ordentlichen Brechungskoeffizienten mit der Häufigkeit der Erwärmung ein und desselben Präparates zeigen für gleiche Temperaturen die Werte der beobachteten II. und III. Erwärmung ein deutliches Ansteigen.

Die Tabellen 7 und 8 enthalten die beobachteten Werte für den außerordentlichen Brechungskoeffizienten. Aus ihnen ist ersichtlich, daß sich der außerordentliche Brechungskoeffizient in zweifacher Hinsicht gegensätzlich zum ordentlichen Brechungskoeffizienten verhält. Einmal nimmt der Brechungskoeffizient des außerordentlichen Strahles in beiden kristallinisch-flüssigen Phasen bei fallender Temperatur bedeutend zu, und zwar beträchtlich rascher, als der ordentliche Brechungskoeffizient abnimmt. Zweitens zeigen die Werte für gleiche Temperaturen bei der II. und III. Erwärmung in beiden kristallinisch-flüssigen Phasen ein deutliches Sinken des außerordentlichen Brechungskoeffizienten, während der ordentliche mit der Häufigkeit der Erwärmung zunahm. Besonders gut werden diese Verhältnisse durch die Kurventafel veranschaulicht, deren Abscissen Temperaturen und deren Ordinaten Brechungskoeffizienten angeben.

Die Ergebnisse für den außerordentlichen Brechungskoeffizienten der I. kristallinisch-flüssigen Phase zeigen wiederum gute Übereinstimmung mit den von Herrn Prof. Dr. E. Dorn 1910 bestimmten Werten. Ferner durfte ich meine Beobachtungen für Rot und Grün in derselben Phase mit ebenfalls aus dem Jahre 1910 stammenden unveröffentlichten Beobachtungen im natürlichen Li- und Hg-Licht von Herrn Prof. Dr. Dorn vergleichen. Es stellte sich Übereinstimmung innerhalb der Genauigkeitsgrenzen heraus.

Bei sämtlichen Angaben kann die dritte Dezimale als zuverlässig gelten.

Tabelle 4.

Isotrop.

	Li rot $\lambda = 670{,}8\ \mu\mu$		Na gelb $\lambda = 589{,}3\ \mu\mu$		Hg grün $\lambda = 546{,}1\ \mu\mu$		$Cd_{(4)}$ blaugrün $\lambda = 508{,}6\ \mu\mu$		Cd_6 blau $\lambda = 467{,}8\ \mu\mu$	
	Temperatur	Brechungskoeffizient	Temperatur	Brechungskoeffizient	Temperatur	Brechungskoeffizient	Temperatur	Brechungskoeffizient	Temperatur	Brechungskoeffizient
I. Erwärmung	140,7 °	1,5868	142,1 °	1,6025	143,1 °	1,6149	143,5 °	1,6309	—	—
	135,7 °	1,5893	136,2 °	1,6057	137,2 °	1,6173	137,7 °	1,6339	139,0 °	1,6625
	128,8 °	1,5928	130,9 °	1,6080	132,3 °	1,6199	133,1 °	1,6361	133,7 °	1,6656
	123,5 °	1,5945	124,4 °	1,6112	125,2 °	1,6238	126,0 °	1,6395	126,9 °	1,6684
	—	—	—	—	—	—	121,8 °	1,6415	122,8 °	1,6703
II. Erwärmung	145,2 °	1,5846	145,9 °	1,6007	146,5 °	1,6128	—	—	—	—
	141,6 °	1,5866	142,0 °	1,6022	142,4 °	1,6147	143,9 °	1,6289	145,4 °	1,6598
	136,1 °	1,5889	138,2 °	1,6046	140,0 °	1,6163	140,2 °	1,6324	140,8 °	1,6620
	127,9 °	1,5926	129,0 °	1,6088	130,3 °	1,6213	131,8 °	1,6372	135,2 °	1,6641
	124,6 °	1,5938	124,9 °	1,6105	125,3 °	1,6237	125,9 °	1,6396	126,9 °	1,6684
	122,5 °	1,5944	123,6 °	1,6108	123,8 °	1,6240	124,1 °	1,6404	124,0 °	1,6703
	121,8 °	1,5954	121,8 °	1,6119	121,9 °	1,6248	122,1 °	1,6418	121,0 °	1,6717
III. Erwärmung	143,0 °	1,5864	144,8 °	1,6017	148,6 °	1,6128	149,8 °	1,6289	155,3 °	1,6544
	132,2 °	1,5910	134,1 °	1,6071	134,7 °	1,6191	140,0 °	1,6341	141,1 °	1,6629
	123,9 °	1,5940	125,2 °	1,6110	126,3 °	1,6238	127,4 °	1,6399	129,0 °	1,6675
	—	—	121,0 °	1,6135	121,7 °	1,6277	121,2 °	1,6428	122,8 °	1,6707

Tabelle 5.

Ordentlicher Strahl.

Kristallinisch-flüssig I.

	Li rot $\lambda = 670{,}8\ \mu\mu$		Na gelb $\lambda = 589{,}3\ \mu\mu$		Hg grün $\lambda = 546{,}1\ \mu\mu$		$Cd_{(4)}$ blaugrün $\lambda = 508{,}6\ \mu\mu$		$Cd_{(6)}$ blau $\lambda = 467{,}8\ \mu\mu$	
	Temperatur	Brechungskoeffizient	Temperatur	Brechungskoeffizient	Temperatur	Brechungskoeffizient	Temperatur	Brechungskoeffizient	Temperatur	Brechungskoeffizient
I. Erwärmung	116,3 °	1,5377	116,4 °	1,5477	117,0 °	1,5609	117,8 °	1,5723	118,8 °	1,5949
	112,2 °	1,5334	112,6 °	1,5441	112,7 °	1,5537	113,4 °	1,5630	113,7 °	1,5832
	105,3 °	1,5282	105,5 °	1,5392	107,8 °	1,5485	108,8 °	1,5584	109,5 °	1,5770
	97,0 °	1,5244	98,0 °	1,5347	99,2 °	1,5433	100,4 °	1,5524	101,5 °	1,5700
	91,8 °	1,5231	92,7 °	1,5324	93,4 °	1,5408	94,8 °	1,5495	95,8 °	1,5654
	88,7 °	1,5218	89,0 °	1,5313	89,8 °	1,5389	90,1 °	1,5470	91,8 °	1,5635
	81,4 °	1,5198	82,0 °	1,5294	83,0 °	1,5363	84,0 °	1,5448	85,4 °	1,5599
	78,0 °	1,5187	78,7 °	1,5279	79,0 °	1,5350	79,8 °	1,5420	80,5 °	1,5559
II. Erwärmung	112,7 °	1,5345	113,3 °	1,5476	114,0 °	1,5577	114,7 °	1,5700	116,0 °	1,5917
	106,0 °	1,5306	106,9 °	1,5419	107,9 °	1,5508	108,8 °	1,5613	110,4 °	1,5802
	101,1 °	1,5267	101,7 °	1,5376	102,4 °	1,5456	103,4 °	1,5551	104,2 °	1,5730
	94,0 °	1,5246	95,0 °	1,5343	96,1 °	1,5422	97,0 °	1,5514	98,0 °	1,5685
	86,9 °	1,5221	87,9 °	1,5313	88,6 °	1,5392	89,5 °	1,5475	90,9 °	1,5640
	80,8 °	1,5208	81,7 °	1,5299	82,3 °	1,5368	83,1 °	1,5454	84,0 °	1,5612
	77,2 °	1,5194	78,2 °	1,5287	78,9 °	1,5356	79,0 °	1,5427	80,1 °	1,5577
III. Erwärmung	108,2 °	1,5332	109,1 °	1,5449	109,7 °	1,5533	110,4 °	1,5637	111,4 °	1,5833
	98,7 °	1,5274	99,7 °	1,5378	100,9 °	1,5462	102,0 °	1,5556	103,9 °	1,5736
	90,8 °	1,5241	91,8 °	1,5339	93,2 °	1,5419	95,1 °	1,5512	96,2 °	1,5689
	83,1 °	1,5216	84,6 °	1,5323	86,0 °	1,5394	87,9 °	1,5484	89,1 °	1,5629
	77,4 °	1,5206	78,2 °	1,5294	78,9 °	1,5367	79,7 °	1,5449	80,8 °	1,5598

Tabelle 6.

Ordentlicher Strahl.

Kristallinisch-flüssig II.

	Li rot $\lambda = 670{,}8\ \mu\mu$		Na gelb $\lambda = 589{,}3\ \mu\mu$		Hg grün $\lambda = 546{,}1\ \mu\mu$		Cd_4 blaugrün $\lambda = 508{,}6\ \mu\mu$		Cd_6 blau $\lambda = 467{,}8\ \mu\mu$	
	Temperatur	Brechungskoeffizient	Temperatur	Brechungskoeffizient	Temperatur	Brechungskoeffizient	Temperatur	Brechungskoeffizient	Temperatur	Brechungskoeffizient
I. Erwärmung	70,7 °	1,5085	71,5 °	1,5160	72,2 °	1,5219	72,5 °	1,5283	73,5 °	1,5409
	65,3 °	1,5077	66,3 °	1,5146	67,1 °	1,5205	68,2 °	1,5265	68,9 °	1,5380
	57,3 °	1,5080	58,2 °	1,5145	59,1 °	1,5199	60,2 °	1,5257	61,2 °	1,5362
	46,2 °	1,5090	48,0 °	1,5155	51,0 °	1,5202	51,5 °	1,5256	54,9 °	1,5359
	—	—	—	—	—	—	—	—	44,8 °	1,5360
II. Erwärmung	67,4 °	1,5085	68,2 °	1,5158	68,5 °	1,5214	69,5 °	1,5268	70,6 °	1,5396
	62,0 °	1,5075	62,2 °	1,5151	62,9 °	1,5207	63,8 °	1,5261	64,3 °	1,5379
	55,9 °	1,5083	56,2 °	1,5154	57,0 °	1,5207	57,4 °	1,5260	58,1 °	1,5366
	—	—	—	—	47,6 °	1,5206	49,2 °	1,5262	51,0 °	1,5362
III. Erwärmung	66,8 °	1,5087	67,5 °	1,5165	67,6 °	1,5222	68,6 °	1,5279	70,1 °	1,5395
	59,9 °	1,5085	60,3 °	1,5160	61,2 °	1,5214	61,7 °	1,5269	62,8 °	1,5374
	54,1 °	1,5084	54,5 °	1,5160	55,1 °	1,5215	55,3 °	1,5269	56,1 °	1,5374

Tabelle 7.

Außerordentlicher Strahl.

Kristallinisch-flüssig I.

	Li rot $\lambda = 670{,}8\ \mu\mu$		Na gelb $\lambda = 589{,}3\ \mu\mu$		Hg grün $\lambda = 546{,}1\ \mu\mu$		Cd_4 blaugrün $\lambda = 508{,}6\ \mu\mu$		Cd_6 blau $\lambda = 467{,}8\ \mu\mu$	
	Temperatur	Brechungskoeffizient	Temperatur	Brechungskoeffizient	Temperatur	Brechungskoeffizient	Temperatur	Brechungskoeffizient	Temperatur	Brechungskoeffizient
I. Erwärmung	111,7 °	1,7363	113,8 °	1,7576	115,5 °	1,7713	117,4 °	1,7894	117,4 °	1,8396
	106,6 °	1,7545	107,5 °	1,7805	107,3 °	1,8061	109,1 °	1,8232	110,3 °	1,8772
	103,7 °	1,7623	104,4 °	1,7913	104,4 °	1,8152	105,0 °	1,8428	105,6 °	1,8971
	98,0 °	1,7754	98,2 °	1,8045	98,8 °	1,8280	99,2 °	1,8584	100,4 °	1,9124
	89,6 °	1,7910	90,3 °	1,8220	90,9 °	1,8460	91,2 °	1,8782	94,4 °	1,9301
	86,0 °	1,7982	87,1 °	1,8293	87,0 °	1,8546	87,5 °	1,8865	92,2 °	1,9339
	78,7 °	1,8110	79,5 °	1,8426	80,5 °	1,8676	82,0 °	1,8978	—	—
II. Erwärmung	116,3 °	1,7208	116,8 °	1,7429	117,8 °	1,7624	118,6 °	1,7772	119,7 °	1,8117
	110,6 °	1,7419	111,8 °	1,7649	113,2 °	1,7832	113,7 °	1,8069	114,7 °	1,8542
	102,9 °	1,7616	105,1 °	1,7885	106,2 °	1,8051	107,6 °	1,8322	109,5 °	1,8801
	98,1 °	1,7731	99,2 °	1,8006	100,0 °	1,8227	100,9 °	1,8528	101,6 °	1,9076
	86,0 °	1,7965	89,0 °	1,8212	90,7 °	1,8446	92,0 °	1,8736	93,9 °	1,9302
	83,8 °	1,8006	84,8 °	1,8309	85,9 °	1,8546	87,2 °	1,8861	92,4 °	1,9340
	78,5 °	1,8095	80,0 °	1,8406	81,0 °	1,8623	82,3 °	1,8959	—	—
III. Erwärmung	113,7 °	1,7316	114,5 °	1,7560	115,4 °	1,7692	117,6 °	1,7833	119,1 °	1,8165
	111,5 °	1,7396	111,6 °	1,7672	112,1 °	1,7879	112,4 °	1,8150	112,8 °	1,8647
	99,6 °	1,7691	100,6 °	1,7971	102,4 °	1,8165	105,5 °	1,8405	106,7 °	1,8886
	93,9 °	1,7817	95,0 °	1,8102	96,3 °	1,8331	97,2 °	1,8635	99,1 °	1,9149
	87,8 °	1,7932	89,0 °	1,8227	90,2 °	1,8465	81,2 °	1,8765	92,4 °	1,9345
	82,9 °	1,8019	84,6 °	1,8318	85,6 °	1,8566	86,3 °	1,8879	—	—
	—	—	—	—	78,4 °	1,8702	80,7 °	1,8992	—	—

Tabelle 8.

Außerordentlicher Strahl.

Kristallinisch-flüssig II.

	Li rot $\lambda = 670{,}8\ \mu\mu$		Na gelb $\lambda = 589{,}3\ \mu\mu$		Hg grün $\lambda = 546{,}1\ \mu\mu$		Cd_4 blaugrün $\lambda = 508{,}6\ \mu\mu$		Cd_6 blau $\lambda = 467{,}8\ \mu\mu$	
	Temperatur	Brechungskoeffizient	Temperatur	Brechungskoeffizient	Temperatur	Brechungskoeffizient	Temperatur	Brechungskoeffizient	Temperatur	Brechungskoeffizient
I. Erwärmung	71,5 °	1,8312	72,5 °	1,8639	73,5 °	1,8898	74,8 °	1,9206	—	—
	66,6 °	1,8359	66,4 °	1,8709	69,0 °	1,8955	—	—	—	—
	61,0 °	1,8406	62,0 °	1,8742	63,2 °	1,9010	—	—	—	—
	54,2 °	1,8460	55,0 °	1,8803	59,4 °	1,9044	—	—	—	—
	49,9 °	1,8489	48,3 °	1,8853	56,6 °	1,9065	—	—	—	—
	42,5 °	1,8544	44,0 °	1,8877	—	—	—	—	—	—
	38,1 °	1,8577	40,0 °	1,8917	—	—	—	—	—	—
II. Erwärmung	75,0 °	1,8249	75,6 °	1,8581	76,6 °	1,8757	(77,5 °	1,9082)	—	—
	66,9 °	1,8349	68,3 °	1,8676	69,4 °	1,8944	70,5 °	1,9234	—	—
	56,5 °	1,8439	62,5 °	1,8725	65,0 °	1,8987	—	—	—	—
	50,9 °	1,8477	57,0 °	1,8766	59,2 °	1,9036	—	—	—	—
	47,7 °	1,8496	49,5 °	1,8840	52,0 °	1,9086	—	—	—	—
	44,0 °	1,8529	45,0 °	1,8856	—	—	—	—	—	—
III. Erwärmung	75,3 °	1,8236	72,6 °	1,8613	72,6 °	1,8907	73,5 °	1,9217	—	—
	70,0 °	1,8325	67,4 °	1,8667	68,7 °	1,8936	—	—	—	—
	63,8 °	1,8377	60,2 °	1,8753	61,8 °	1,9012	—	—	—	—

VII. Beziehung des Brechungskoeffizienten zur Dichte und zur Dielektrizitätskonstanten.

Brechungskoeffizient und Dichte sind beide Funktionen der Temperatur. Durch Elimination der Temperatur erhält man nach Lorenz-Lorentz die Beziehung zwischen Brechungskoeffizienten n und Dichte d:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = r$$

wobei r, das spezifische Brechungsvermögen oder die Refraktionskonstante, von der Temperatur unabhängig ist.

Um zu prüfen, ob diese Formel auch für die untersuchte Substanz Geltung besitzt, wurde die Refraktionskonstante aus den ermittelten Brechungskoeffizienten und den von F. Dickenschied[1]) angegebenen Werten der Dichte für je 10^0 auseinanderliegende Temperaturen berechnet. Die Ergebnisse gibt Tabelle 9 wieder. Es zeigt sich, daß r nicht konstant ist für die verschiedenen Temperaturen, es nimmt für alle 5 Farben mit der Temperaturabnahme beim ordentlichen Strahl ab, beim außerordentlichen Strahl zu.

Dieses Verhalten der Refraktionskonstanten erklärt sich daraus, daß der Brechungskoeffizient für den ordentlichen Strahl ungleich mehr mit Zunahme der Temperatur steigt als die Dichte fällt, der außerordentliche Brechungskoeffizient aber auch bedeutend schneller abnimmt als die Dichte.

Daß $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ nicht genau der Dichte proportional ist, begründet Drude[2]) damit, daß „nicht nur eine Gattung von schwingungsfähigen Elektronen mit ultravioletten Eigenschwingungen existiert, sondern daß auch schwingungsfähige Ionen mit ultraroten Eigenschwingungen vorhanden sind."

Man könnte auch eine andere Tatsache heranziehen, um zu zeigen, daß Eigenschwingungen im Ultraroten vorhanden sein müssen. Nach der Theorie von Maxwell besteht zwischen dem

[1]) F. Dickenschied, Diss. Halle 1908.

[2]) Drude, Optik, 3. Aufl. 1912, pag. 382.

Tabelle 9.

Temperatur	r_o rot	r_o gelb	r_o grün	r_o blaugrün	r_o blau	r_e rot	r_e gelb	r_e grün	r_e blaugrün	r_e blau	
140°	0,32687	0,33445	0,34001	0,34739	0,35998	—	—	—	—	—	isotrop
130°	0,32655	0,33401	0,33943	0,34682	0,35935	—	—	—	—	—	
110°	0,29344	0,29807	0,30168	0,30600	0,31427	0,38289	0,39468	0,40346	0,41264	0,43387	anisotrop
100°	0,28814	0,29277	0,29633	0,30007	0,30764	0,39052	0,40204	0,41053	0,42136	0,44168	
90°	0,28370	0,29480	0,29137	0,29513	0,30177	0,39398	0,40575	0,41454	0,42591	—	
80°	0,28031	0,28464	0,28764	0,29065	0,29636	0,39780	0,40946	0,41875	—	—	
70°	0,27399	0,27610	0,27892	0,28204	0,28214	0,40386	0,41559	0,42500	—	—	

Brechungskoeffizienten n und der Dielektrizitätskonstanten ε die Beziehung

$$n^2 = \varepsilon$$

Die ε sind 1908 von C. Sultze[3]) bestimmt. Tabelle 10 gibt die numerischen Werte für n^2 und ε an.

Tabelle 10.

Temperatur	ε	n^2_{oD}	n^2_{eD}	
130°	4,59	2,5874	—	isotrop
110°	4,71	2,3780	3,1439	anisotrop
100°	4,73	2,3592	3,2454	
90°	4,74	2,3459	3,3208	
80°	4,78	2,3369	3,3903	
70°	4,88	2,2958	3,4845	

Aus der Tabelle wird ersichtlich, daß der ordentliche Brechungskoeffizient ein der Dielektrizitätskonstanten gänzlich entgegengesetztes Verhalten zeigt, n_o^2 und n_o nehmen bei Temperaturabnahme ab, während ε zunimmt. Zudem ist $\varepsilon - n_o^2$ bedeutend größer als $\varepsilon - n_e^2$. Der außerordentliche Brechungskoeffizient nähert sich also in seinem Verhalten der Beziehung $n^2 = \varepsilon$ eher als der ordentliche. Außerdem nimmt er ebenso wie die Dielektrizitätskonstante bei fallender Temperatur zu.

Aus Drudes Betrachtungen über die elektromagnetische Lichttheorie ergibt sich, daß die Differenz zwischen n^2 und ε die Summe der Dielektrizitätskonstanten der Ionen ist, deren Eigenschwingungen im Ultraroten liegen.[4]) Im Ultraroten muß dann immer mindestens ein Absorptionsgebiet vorhanden sein. Nun ist zwar von C. Sultze bei Gelegenheit der Dielektrizitätskonstanten auch ein Absorptionsindex für die vorliegende Substanz gefunden, der für die einzelnen flüssigen Phasen keine erheblichen Unterschiede aufweist, um den Wert 0,058 herum schwankt, und je mehr die Temperatur sich der gewöhnlichen nähert, dem Werte 0 zustrebt. Ferner hat G. Vieht[5]) die magnetischen Eigenschaften des Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylesters untersucht und gefunden, daß er in bezug auf die magnetische Drehung der

[3]) C. Sultze, Diss. Halle 1908.
[4]) Drude, Optik, 3. Aufl. 1912 pag. 374.
[5]) G. Vieht, Diss. Halle 1910.

Polarisationsebene das Verdetsche Gesetz befolgt. Jedoch läßt sich mit den auf Grund der Elektronentheorie, der Dispersion und Absorption vorhandenen theoretischen Ansätzen[6]) bis jetzt noch keine Erklärung für das merkwürdige Verhalten der Dielektrizitätskonstanten zu dem Brechungskoeffizienten dieser kristallinisch-flüssigen Substanz suchen.

VIII. Zusammenfassung.

Es wurde der außerordentliche Brechungskoeffizient des Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylesters für sämtliche Farben in beiden kristallinisch-flüssigen Phasen bestimmt. Gleichzeitig wurden die vorhandenen Werte für die optischen Konstanten dieser Substanz bestätigt.

Der Brechungskoeffizient des außerordentlichen Strahles ist größer als der des ordentlichen, die Doppelbrechung ist demnach positiv. Durch theoretische Betrachtungen kam O. Wiener[1]) 1904 zu dem Schluß, daß für lamellare Molekülstruktur negative Doppelbrechung charakteristisch ist. Durch experimentelle Untersuchungen gewann Vorländer die Ansicht, daß der Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylester Stäbchenstruktur der Moleküle besitze. Der hier festgestellte positive Charakter für die Doppelbrechung dieser Substanz rechtfertigt also sowohl die Wienersche Theorie wie die Vorländersche[2]) Annahme.

Die Doppelbrechung nimmt mit steigender Temperatur ab. Vielleicht hat dies seinen Grund in der größeren Wärmebewegung bei steigender Temperatur, die eine stärkere Schwingung der Längsachse der Moleküle bedingt[3]), denn nach den molekulartheoretischen Vorstellungen von Vorländer[5]) einerseits und Bose[4]) andrerseits richten sich die optischen Eigenschaften der kristal-

[6]) Zusammenfassende Darstellung von W. Voigt, Phys. Zeitschr. 8, 1916, pag. 157.

[1]) O. Wiener, Phys. Zeitschr. 5, 1904, pag. 332.

[2]) O. Vorländer, a. a. O. pag. 2042.

[3]) Vergl. E. Dorn und W. Lohmann a. a. O. pag. 533.

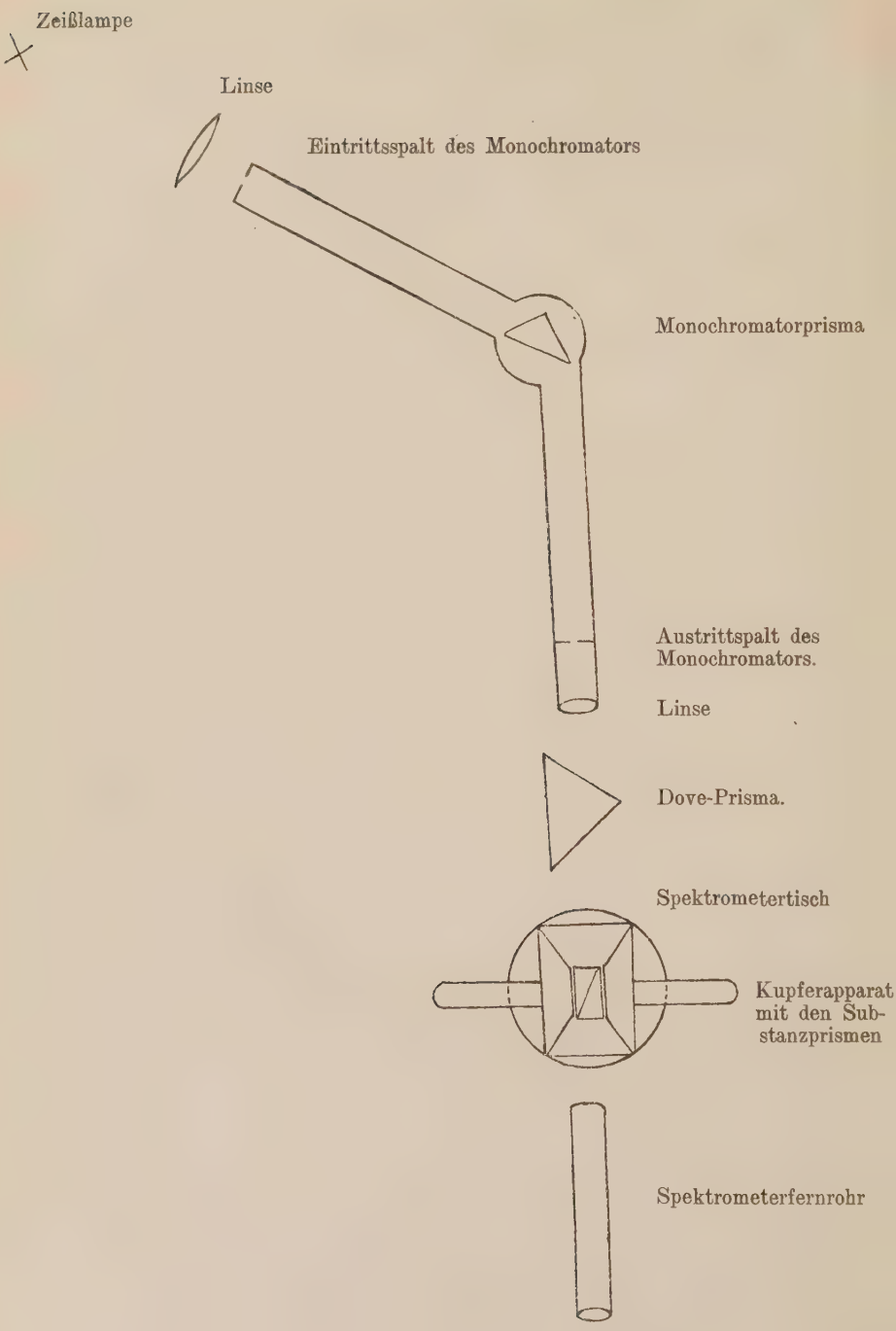
[4]) E. Bose, Phys. Zeitschr. 9, pag. 708, 1908; 10, pag. 230, 1909.

[5]) O. Vorländer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 31, pag. 2034.

linischen Flüssigkeiten nach dem Grade der Parallelrichtung der Moleküle, wobei Parallelrichtung heißt, daß die „statistischen Mittelwerte“ (im Sinne einer kinetischen Theorie) der einzelnen Molekülachsenrichtungen einander parallel sind.

Die Doppelbrechung nimmt mit der Häufigkeit der Erwärmung ab, die Begründung hierfür ist die chemische Zersetzung des Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylesters durch die Erwärmung.

Die Versuchsanordnung.

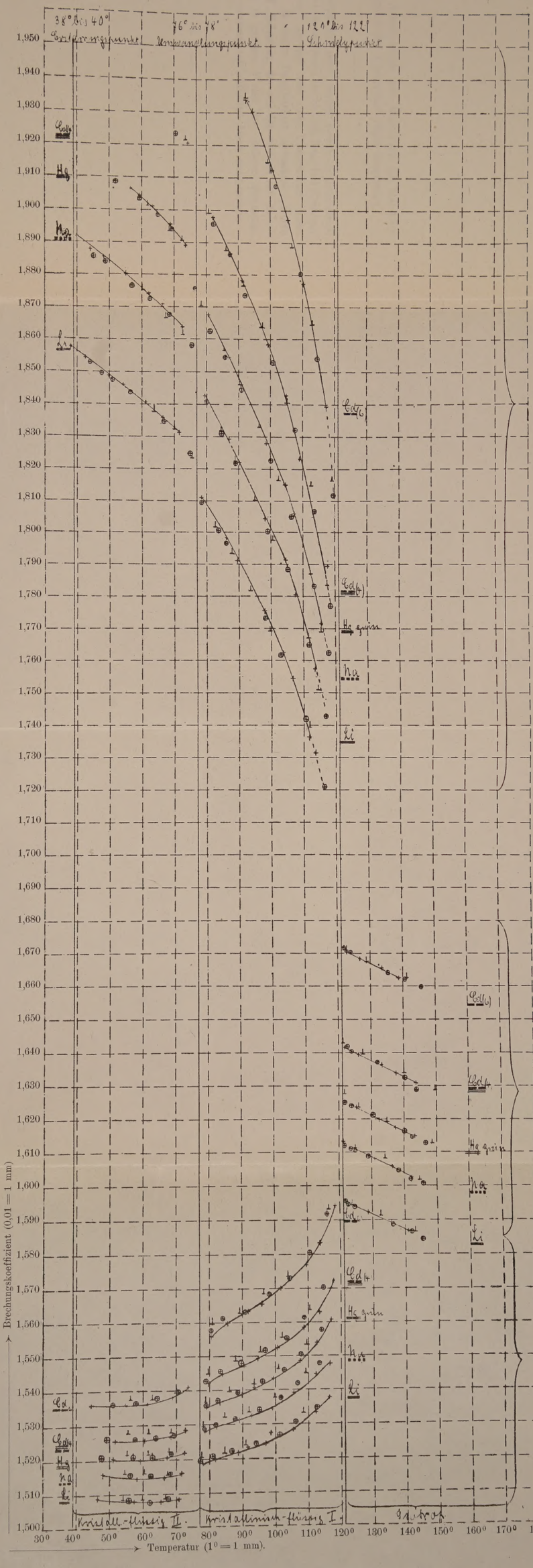


Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureätylester.

I. Erwärmung +

II. Erwärmung ⊕

III. Erwärmung ⊥



Die vorliegende Arbeit wurde von März 1915 bis Mai 1916 im Physikalischen Institut der Universität Halle ausgeführt.

Zum Schluß möchte ich noch einmal meines hochverehrten Lehrers des inzwischen verstorbenen Herrn Geh. Reg.-Rat Professor **Dr. E. Dorn,** der der Anreger und stete Unterstützer dieser Arbeit gewesen ist, in tiefer Dankbarkeit gedenken. Herrn Professor **Dr. K. E. F. Schmidt,** der auf den Schluß der Arbeit fördernd wirkte und in gütiger Weise das Referat übernahm, möchte ich auch hier meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Am 6. Januar 1893 bin ich, **Helene Dorothee Wanda Harz,** als zweite Tochter des Baumeisters Fritz Harz und seiner Frau Elisabeth geb. Lorenz in Berlin geboren. Ich bin evangelischer Konfession und gehöre dem anhaltischen Staate an, da mein 1911 verstorbener Vater von 1898 an Direktor der Kunstgewerbe- und Handwerkerschule zu Dessau in Anhalt war. Hier genoß ich auch meinen gesamten Schulunterricht. Zuerst besuchte ich die Herzogliche Antoinettenschule, das jetzige Lyzeum. Während der letzten beiden Schuljahre machte ich nebenher die Vorkurse des Vereins für Mädchenrealgymnasialbildung durch und trat 1908 ganz in die Kurse dieses Vereins ein. Die Reifeprüfung legte ich Michaelis 1912 am Herzoglichen Karlsrealgymnasium zu Bernburg ab. Zwei Semester studierte ich in Marburg und seitdem in Halle Mathematik und Naturwissenschaften. Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten

in Marburg:

Andrée, Boehmer, Fries, Günther, Hartmann, Heitmüller, Hellinger, Hensel, Jenner, Kayser, Köppe, Neumann, Obst, Richarz, Schücking, Schulze, Stephan;

in Halle:

Buchholtz, Dorn, Gutzmer, Lütgert, Menzer, Schenck, Schlüter, Schmidt, Stammler, Wangerin.

Allen meinen verehrten Lehrern bin ich zu größtem Dank verpflichtet.